

1/9/1

010037161

WPI Acc No: 1994-304872/199438

XRAM Acc No: C94-138959

A procedure for the direct oxidn. of hydrogen sulphide to sulphur - in hydrogen sulphide contg. gases using a metallic catalyst supported on activated charcoal.

Patent Assignee: ELF AQUITAINE PRODN (ERAP); ELF EXPLORATION PRODN (ERAP); ELF AQUITAINE PRODN SA (ERAP); ELF AQUITAINE (ERAP)

Inventor: ANGLEROT D; DEMARAIS G; MAILLES P

Number of Countries: 026 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2702675	A1	19940923	FR 932996	A	19930316	199438 B
WO 9421358	A1	19940929	WO 94FR283	A	19940316	199439
NO 9404356	A	19950109	WO 94FR283	A	19940316	199511
			NO 944356	A	19941115	
EP 640004	A1	19950301	EP 94909970	A	19940316	199513
			WO 94FR283	A	19940316	
JP 7509436	W	19951019	JP 94520711	A	19940316	199550
			WO 94FR283	A	19940316	
CN 1105174	A	19950712	CN 94190206	A	19940316	199729
EP 640004	B1	19980114	EP 94909970	A	19940316	199807
			WO 94FR283	A	19940316	
DE 69407897	E	19980219	DE 607897	A	19940316	199813
			EP 94909970	A	19940316	
			WO 94FR283	A	19940316	
ES 2114185	T3	19980516	EP 94909970	A	19940316	199826
RU 2107024	C1	19980320	RU 9446133	A	19940316	199844
			WO 94FR283	A	19940316	
NO 304501	B1	19990104	WO 94FR283	A	19940316	199908
			NO 944356	A	19941115	

Priority Applications (No Type Date): FR 932996 A 19930316

Cited Patents: DE 1809329; DE 2652099; EP 506160; FR 1603452; US 3790659;

US 4054642

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

FR 2702675 A1 18 B01D-053/36

WO 9421358 A1 F 16 B01D-053/36

Designated States (National): CA CN JP KZ NO RU UA US UZ

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP 640004 A1 F B01D-053/36 Based on patent WO 9421358

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

JP 7509436 W 9 C01B-017/04 Based on patent WO 9421358

EP 640004 B1 F 9 B01D-053/52 Based on patent WO 9421358

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

DE 69407897 E B01D-053/52 Based on patent EP 640004

Based on patent WO 9421358

ES 2114185 T3 B01D-053/52 Based on patent EP 640004

NO 304501 B1 B01D-053/52 Previous Publ. patent NO 9404356

NO 9404356 A B01D-053/52

CN 1105174 A B01D-053/52

RU 2107024 C1 C01B-017/04

Abstract (Basic): FR 2702675 A

A process for the direct oxidn. of H₂S contg. gases to S, by a catalytic route is claimed. The gas is mixed with a gas contg. free O₂ in proportions such that the molar ratio O₂:H₂S is 0.5-3 (more pref. 0.5-1.5) and contacted with an oxidn. catalyst at a temp. less than 200deg.C.

The catalyst comprises an activated charcoal support in which a catalytic phase is incorporated consisting of oxides, salts or sulphides of one or several transition metals chosen from V, Mo, W, Ni and Co the amt. of activate phase (as metal) is 0.1-15% of the wt. of the calcined catalyst.

Also claimed is the catalyst used in the process.

USE - Sources of gases suitable for treatment are natural gas, gases from gasification of charcoal or heavy oils, gases contg. S cpds. such as SO₂, mercaptans, COS, CS₂ etc. convertible to H₂S by H₂ or water vapour and gases from de-sulphurisation plant contg. H₂S and SO₂.

ADVANTAGE - The invention ensures a high conversion of H₂S and high selectivity in S, it is partic. useful as a final treatment step before incineration and release to the environment.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 640004 B

A process for the direct oxidn. of H₂S contg. gases to S, by a catalytic route is claimed. The gas is mixed with a gas contg. free O₂ in proportions such that the molar ratio O₂:H₂S is 0.5-3 (more pref. 0.5-1.5) and contacted with an oxidn. catalyst at a temp. less than 200 deg. C.

The catalyst comprises an activated charcoal support in which a catalytic phase is incorporated consisting of oxides, salts or sulphides of one or several transition metals chosen from V, Mo, W, Ni and Co the amt. of activate phase (as metal) is 0.1-15% of the wt. of the calcined catalyst.

Also claimed is the catalyst used in the process.

USE - Sources of gases suitable for treatment are natural gas, gases from gasification of charcoal or heavy oils, gases contg. S cpds. such as SO₂, mercaptans, COS, CS₂ etc. convertible to H₂S by H₂ or water vapour and gases from de-sulphurisation plant contg. H₂S and SO₂.

ADVANTAGE - The invention ensures a high conversion of H₂S and high selectivity in S, it is partic. useful as a final treatment step before incineration and release to the environment.

Dwg.0/0

Title Terms: PROCEDURE; DIRECT; OXIDATION; HYDROGEN; SULPHIDE; SULPHUR; HYDROGEN; SULPHIDE; CONTAIN; GAS; METALLIC; CATALYST; SUPPORT; ACTIVATE; CHARCOAL

Derwent Class: E36; H04; J04

International Patent Class (Main): B01D-053/36; B01D-053/52; C01B-017/04

International Patent Class (Additional): B01D-053/75; B01D-053/86;

B01D-161-00; B01J-021/00; B01J-021/18; B01J-023/00; B01J-023/16;

B01J-023/22; B01J-027/047

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E11-Q02; E31-F01B; H04-A01; H04-F02A; J04-E01;

J04-E04; N02-B01; N02-C01; N03-C; N03-C02

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C116 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N209 N263 N411 N441 N512 N513
Q417 Q436 Q439 R01725-P

02 A423 A427 A428 A542 A674 C810 M411 M730 M903 Q421

03 C101 C116 C540 C730 C800 C801 C802 C804 C805 C806 M411 M750 M903
M904 M910 N163 N411 N441 N512 N513 Q417 Q436 Q439 R01785-X

Derwent Registry Numbers: 1669-S; 1725-P; 1779-U; 1785-S; 1785-U

Specific Compound Numbers: R01725-P; R01785-X

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2000 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

© 2000 The Dialog Corporation plc

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 702 675
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 93 02996

(51) Int Cl^s : B 01 D 53/36 , B 01 J 23/16 , 23/00 , 27/047, C 01 B
17/04

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 16.03.93.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 23.09.94 Bulletin 94/38.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : Société Anonyme dite ELF
AQUITAINE PRODUCTION — FR.

(72) Inventeur(s) : Anglerot Didier, Demarais Guy et
Mailles Pierre.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Boillot Marc Elf Aquitaine Production.

(54) Procédé pour oxyder directement en soufre par voie catalytique, avec une sélectivité élevée, l'H₂S contenu
en faible concentration dans un gaz et catalyseur pour la mise en œuvre de ce procédé.

(57) On fait passer le gaz renfermant de l'H₂S avec un gaz
renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir
un rapport molaire O₂ : H₂S allant de 0,5 à 3 et de préfé-
rence de 0,5 à 1,5, au contact d'un catalyseur d'oxydation
de l'H₂S en soufre, en réalisant ledit contact à des tempé-
ratures inférieures à 200°C. Ledit catalyseur consiste en un
support en charbon actif auquel est incorporée une phase
catalytique choisie parmi les composés oxydes, sels ou
sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition pris parmi
V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique,
exprimée en poids de métal de transition, représentant
0,1% à 15% du poids du catalyseur calciné.

FR 2 702 675 - A1

L'invention a trait à un procédé pour oxyder directement en soufre par voie catalytique, avec une sélectivité élevée, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz. Elle concerne également un catalyseur pour la
5 mise en oeuvre de ce procédé.

Pour récupérer l' H_2S contenu en faible concentration, à savoir concentration inférieure à 15% en volume et plus particulièrement comprise entre 0,01% et 5% en volume, dans des gaz de provenances diverses, on peut
10 faire appel, en autres, à des procédés mettant en oeuvre une oxydation catalytique directe de l' H_2S en soufre selon la réaction $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

Dans de tels procédés, on fait passer le gaz à traiter renfermant l' H_2S en mélange avec une quantité
15 appropriée d'un gaz renfermant de l'oxygène libre, par exemple oxygène, air ou encore air enrichi en oxygène, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre en réalisant ce contact à des températures soit supérieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas l'oxydation se
20 passe en phase vapeur, ou bien à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas ledit soufre se dépose sur le catalyseur, ce qui nécessite périodiquement une régénération du catalyseur chargé de soufre par balayage au moyen d'un gaz non oxydant ayant une
25 température entre 200°C et 500°C.

En particulier, l'oxydation directe de l' H_2S en soufre en phase vapeur, c'est-à-dire à des températures supérieures à environ 200°C, peut être réalisée au contact d'un catalyseur consistant en oxyde de titane
30 (EP-A-0078690), en oxyde de titane renfermant un sulfate de métal alcalino-terreux (WO-A-8302068), en oxyde de titane renfermant de l'oxyde de nickel et éventuellement de l'oxyde d'aluminium (EP-A-0140045), en un oxyde du type oxyde de titane, oxyde de zirconium ou silice associé à un ou
35 plusieurs composés de métaux de transition choisis parmi Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mo, W, Co, Ni et Bi, de préférence Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh, de préférence

Pd (FR-A-2511663), ou encore en une alumine stabilisée thermiquement et associée à un ou plusieurs composés de métaux de transition tels que précités, notamment Fe, et éventuellement à un ou plusieurs composés de métaux précieux
5 choisis parmi Pd, Pt, Ir et Rh (FR-A-2540092).

L'oxydation directe de l' H_2S en soufre en opérant à des températures telles que le soufre formé se dépose sur le catalyseur peut être effectuée, quant à elle, au contact d'un catalyseur consistant, par exemple, en un ou plusieurs
10 composés tels que sels, oxydes ou sulfures de métaux de transition choisis parmi Fe, Cu, Cr, Mo, W, V, Co, Ni, Ag et Mn en association avec un support de type alumine activée, bauxite, silice/alumine ou zéolithe (FR-A-2277877).

L'invention a pour objet un procédé pour oxyder
15 directement en soufre, par voie catalytique, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz, ledit procédé assurant une conversion de l' H_2S et une sélectivité en soufre, qui se maintiennent, d'une manière durable dans le temps, à des valeurs élevées. Ceci rend le procédé tout spécialement
20 intéressant comme étape finale de traitement d'un gaz renfermant de l' H_2S en concentration allant jusqu'à 1% en volume avant incinération dudit gaz aux fins de rejet à l'atmosphère.

Le procédé selon l'invention pour oxyder directement
25 en soufre, par voie catalytique, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz, est du type dans lequel on fait passer ledit gaz renfermant de l' H_2S avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire $O_2:H_2S$ allant de 0,5 à 3 et de préférence de 0,5 à
30 1,5, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre, en réalisant ledit contact à des températures inférieures à 200°C, et il se caractérise en ce que le catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre consiste en un support en charbon actif auquel est incorporée une phase
35 catalytique choisie parmi les composés oxydes, sels ou sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition pris dans le groupe formé de V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique, exprimée en poids de métal de transition,

représentant 0,1% à 15%, de préférence 0,2% à 7% et plus spécialement 0,5% à 5%, du poids du catalyseur calciné.

Le catalyseur d'oxydation peut être préparé en faisant appel aux diverses méthodes connues pour incorporer un ou plusieurs composés métalliques à un solide divisé constituant un support de catalyseur. En particulier, on peut opérer par imprégnation du support choisi, se présentant sous la forme de poudre, de pastilles, de granulés, d'extrudés ou autres formes d'agglomérés, au moyen d'une solution ou d'un sol, dans un solvant tel que l'eau, du ou des composés métalliques désirés choisis parmi les sels d'un ou plusieurs des métaux de transition V, Mo, W, Ni et Co, puis séchage du support imprégné et calcination du produit séché à des températures pouvant aller de 250°C à 500°C, en opérant de préférence en atmosphère inerte.

La quantité globale du composé ou des composés des métaux de transition V, Mo, W, Ni et Co incorporée au support est choisie pour que le catalyseur d'oxydation, après calcination, ait une teneur pondérale globale en le ou les métaux de transition utilisés représentant 0,1% à 15%, de préférence 0,2% à 7% et tout particulièrement 0,5% à 5%.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre utilisé pour l'oxydation, en soufre, de l'H₂S contenu dans le gaz à traiter est généralement de l'air, bien qu'il soit possible d'employer de l'oxygène pur, de l'air enrichi en oxygène, ou encore des mélanges, en proportions variées, d'oxygène et d'un gaz inerte autre que l'azote.

Le gaz renfermant de l'oxygène libre et le gaz à traiter renfermant l'H₂S peuvent être amenés séparément au contact du catalyseur d'oxydation. Toutefois, en vue d'obtenir un milieu réactionnel gazeux très homogène lors du contact avec le catalyseur, il est préférable de mélanger tout d'abord le gaz à traiter renfermant l'H₂S avec le gaz renfermant de l'oxygène libre et d'amener le mélange ainsi réalisé au contact du catalyseur d'oxydation.

Comme indiqué précédemment, le gaz renfermant de l'oxygène libre est utilisé en quantité propre à fournir un rapport molaire O₂:H₂S allant de 0,5 à 3 et plus

particulièrement de 0,5 à 1,5 dans le milieu réactionnel arrivant au contact du catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre.

Les temps de contact du milieu réactionnel gazeux avec le catalyseur d'oxydation peuvent aller de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 5 secondes, ces valeurs étant données dans les conditions normales de pression et de température.

Le passage du gaz à traiter renfermant l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre au contact du catalyseur est réalisé à des températures inférieures à 200°C , de manière à ce que le soufre formé par oxydation de l' H_2S se dépose sur le catalyseur. Lesdites températures sont généralement comprises entre 60°C et 180°C et prennent de préférence des valeurs allant de 90°C à 120°C .

Périodiquement on procède à la régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre par balayage dudit catalyseur à l'aide d'un gaz non oxydant et de préférence substantiellement sec en opérant à des températures comprises entre 200°C et 500°C et de préférence entre 300°C et 450°C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, puis on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à la température requise pour une nouvelle mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz inerte ayant une température inférieure à 160°C .

Le gaz issu de la mise en contact du gaz à traiter renfermant de l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre avec le catalyseur d'oxydation est généralement soumis à une incinération thermique ou catalytique, pour transformer en SO_2 les traces d' H_2S qu'il peut encore contenir, avant d'être rejeté à l'atmosphère.

Le gaz de balayage utilisé pour la régénération du catalyseur d'oxydation chargé de soufre peut être tel que méthane, azote ou mélanges de tels gaz, ou encore consister en une fraction de l'effluent gazeux issu de l'étape d'oxydation et dirigé vers l'incinération ou en une fraction du gaz à traiter renfermant de l' H_2S .

Le gaz renfermant de l' H_2S en faible concentration que l'on traite par le procédé selon l'invention peut avoir des origines diverses. En particulier, un tel gaz peut être un gaz naturel à faible teneur en H_2S ou encore un gaz
5 provenant de la gazéification du charbon ou des huiles lourdes, voire même un gaz résultant de l'hydrogénation d'un gaz résiduaire, par exemple un gaz résiduaire d'usine à soufre, renfermant des composés soufrés tels que SO_2 , mercaptans, COS ou CS_2 , convertibles en H_2S sous l'action de
10 l'hydrogène ou de la vapeur d'eau ou bien un gaz résultant du traitement, au contact d'un catalyseur CLAUS susceptible de promouvoir la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 , d'un effluent gazeux renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ supérieur à 2:1 et tel que ledit gaz
15 résultant ne contienne plus que H_2S comme composé soufré. Le procédé selon l'invention peut s'appliquer au traitement de gaz renfermant H_2S en concentration allant de 0,01% à 5% en volume et il convient tout spécialement pour le traitement d'un courant gazeux renfermant 0,01% à 1% d' H_2S en
20 volume. Un tel courant gazeux peut être produit, notamment, dans les unités de désulfuration de gaz renfermant H_2S et SO_2 , qui mettent en oeuvre la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 au contact d'un catalyseur CLAUS opérant à des températures inférieures à 180°C auxquelles le
25 soufre formé lors de ladite réaction se dépose sur le catalyseur, en traitant dans lesdites unités des gaz renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire supérieur à 2:1 de telle sorte que le courant gazeux issu de ces unités ne renferme plus que H_2S comme composé soufré.
30 La mise en oeuvre de la réaction d'oxydation catalytique selon l'invention peut être réalisée dans une zone unique d'oxydation catalytique, qui opère alternativement en phase d'oxydation et en phase de régénération/refroidissement. Une telle mise en oeuvre est
35 retenue lorsque le gaz à traiter renferme peu d' H_2S et que de ce fait la régénération du catalyseur est peu fréquente. Avantageusement la mise en oeuvre de la réaction catalytique selon l'invention est réalisée dans une pluralité de zones

d'oxydation catalytique, qui opèrent de telle sorte que l'une au moins desdites zones opère en phase de régénération/refroidissement, tandis que les autres zones sont en phase d'oxydation catalytique. On peut encore opérer
5 en ayant une ou plusieurs zones en phase de réaction d'oxydation catalytique, au moins une zone en phase de régénération et au moins une zone en phase de refroidissement.

Le gaz utilisé pour la régénération du catalyseur
10 d'oxydation circule de préférence en circuit fermé à partir d'une zone de chauffage, en passant successivement par la zone catalytique en cours de régénération et une zone de refroidissement, dans laquelle la majeure partie du soufre qu'il contient est séparée par condensation, pour revenir à
15 la zone de chauffage. Bien entendu, le gaz de régénération peut également circuler en circuit ouvert.

Le gaz utilisé pour le refroidissement du catalyseur d'oxydation régénéré est du même type que celui employé pour la régénération du catalyseur chargé de soufre. Les circuits
20 de gaz de régénération et de gaz de refroidissement peuvent être indépendants l'un de l'autre. Toutefois, selon un mode de réalisation, le circuit de gaz de régénération défini plus haut peut également comporter une dérivation reliant la sortie de sa zone de refroidissement à l'entrée de la zone
25 en cours de régénération en bissant sa zone de chauffage, ce qui permet de court-circuiter ladite zone de chauffage et ainsi d'utiliser le gaz de régénération comme gaz de refroidissement.

Lorsque l'on traite selon l'invention un courant
30 gazeux renfermant de l' H_2S produit dans un processus de désulfuration de gaz renfermant H_2S et SO_2 , qui met en oeuvre la réaction de formation de soufre entre H_2S et SO_2 au contact d'un catalyseur CLAUS opérant à des températures inférieure à $180^\circ C$ et qui traite un gaz renfermant H_2S et
35 SO_2 dans un rapport molaire supérieur à 2:1 comme indiqué précédemment, on peut mettre en oeuvre la réaction catalytique CLAUS de formation de soufre entre H_2S et SO_2 et la réaction d'oxydation catalytique de l' H_2S en soufre dans

un même réacteur, dit réacteur mixte, qui comporte deux zones catalytiques disposées en série, à savoir une zone de réaction catalytique CLAUS, qui renferme un catalyseur CLAUS apte à promouvoir la réaction entre H_2S et SO_2 et qui est
5 alimentée par le gaz renfermant H_2S et SO_2 dans un rapport molaire supérieur à 2:1 et fournit un courant gazeux renfermant H_2S comme seul composé soufré en concentration notamment comprise entre 0,01% et 1% en volume, et une zone
10 d'oxydation catalytique de l' H_2S en soufre, qui renferme un catalyseur d'oxydation selon l'invention et qui est alimentée simultanément par le courant gazeux renfermant de l' H_2S issu de la zone de réaction catalytique CLAUS et par une quantité d'un gaz renfermant de l'oxygène libre telle que définie précédemment. On peut utiliser un réacteur mixte
15 unique, qui opère alternativement en phase de réaction (réaction de CLAUS et réaction d'oxydation de l' H_2S) et en phase de régénération/refroidissement. Avantageusement, on fait appel à une pluralité de réacteurs mixtes qui opèrent de telle sorte que l'un au moins desdits réacteurs est en
20 phase de régénération/refroidissement alors que les autres réacteurs sont en phase de réaction, ou bien qu'un ou plusieurs réacteurs sont en phase de réaction alors qu'au moins un réacteur est en phase de régénération et qu'au moins un réacteur est en phase de refroidissement. Des
25 informations complémentaires sur la mise en oeuvre particulière précitée en réacteurs mixtes peuvent être trouvées dans la citation FR-A-2277877.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

30 EXEMPLE 1 :

On opérait dans un réacteur d'oxydation catalytique présentant une entrée et une sortie séparées par un lit fixe d'un catalyseur selon l'invention promoteur de l'oxydation directe de l' H_2S en soufre. Ledit réacteur fonctionnait de
35 manière isotherme et était agencé en outre de telle sorte qu'alternativement, par l'intermédiaire de vannes commutables par une horloge, il opérait en phase de réaction, c'est-à-dire avait son entrée reliée à un conduit

d'amenée des gaz, sur lequel était monté un échangeur indirect de chaleur fonctionnant en réchauffeur, et sa sortie connectée à un conduit d'évacuation des gaz, ou bien il opérait en phase de régénération/refroidissement, c'est-à-dire était disposé dans un circuit de régénération/refroidissement équipé de moyens pour assurer la circulation d'un gaz de balayage non oxydant consistant en azote sec à travers le réacteur d'oxydation depuis un réchauffeur jusqu'à un condenseur à soufre et retour audit réchauffeur et pour faire ensuite circuler un gaz froid, de même composition que le gaz de régénération, à travers le réacteur ayant subi la régénération.

Le catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de l' H_2S en soufre contenu dans le réacteur d'oxydation catalytique consistait en un charbon actif au vanadium renfermant 2,9% de vanadium en poids. Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids d'un charbon actif, se présentant sous la forme d'extrudés d'environ 1,6mm de diamètre et possédant une aire spécifique BET égale à $1000\text{m}^2/\text{g}$, au moyen d'une solution aqueuse formée à partir de 215 parties en poids d'eau, 5 parties en poids de sulfate de vanadyle et 8 parties en poids de NaOH, puis en évaporant l'eau du mélange résultant en opérant dans un évaporateur rotatif travaillant sous vide, et en séchant le produit obtenu à l'étuve à 100°C pendant 12 heures, puis en soumettant le produit étuvé à une calcination sous azote à 300°C pendant 3 heures.

A titre de gaz renfermant de l' H_2S , on traitait un mélange gazeux formé d'azote, de vapeur d'eau et d' H_2S et renfermant, en volume, 30% de vapeur d'eau et 2500vpm d' H_2S , ledit mélange gazeux ayant une température de 100°C .

Au gaz à traiter renfermant de l' H_2S , on ajoutait une quantité contrôlée d'air, à température ambiante, pour produire un mélange gazeux réactif présentant un rapport molaire $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ de valeur appropriée et l'on préchauffait ledit mélange à la température θ choisie pour l'oxydation, par passage dans l'échangeur indirect de chaleur fonctionnant en réchauffeur.

Le réacteur d'oxydation étant connecté pour opérer en phase de réaction, on injectait le mélange gazeux réactif, préchauffé à la température θ , dans ledit réacteur en réalisant cette injection avec un débit approprié pour
5 obtenir la valeur désirée du temps de contact entre le mélange gazeux réactif et le catalyseur d'oxydation et en maintenant à la valeur θ la température à l'intérieur du réacteur pendant toute la durée de l'opération de ce dernier en phase de réaction. A la sortie dudit réacteur
10 d'oxydation, on recueillait, par le conduit d'évacuation des gaz, un effluent gazeux désulfuré, dont on déterminait les teneurs respectives en H_2S et SO_2 aux fins de calcul du taux de conversion de l' H_2S et de la sélectivité en soufre de l'oxydation.

15 Après 6 heures de fonctionnement en phase de réaction, le réacteur d'oxydation passait en phase de régénération/refroidissement. Pour mettre en oeuvre ladite phase, on injectait tout d'abord dans le réacteur d'oxydation à régénérer, avec un débit de 50 l/heure, un
20 courant de gaz de régénération (gaz de balayage) consistant en azote sec, ledit courant ayant été amené préalablement à une température de $420^\circ C$ dans le réchauffeur du circuit de régénération. Le gaz de régénération chargé de soufre issu du réacteur d'oxydation soumis à la régénération passait
25 ensuite dans le condenseur à soufre du circuit de régénération, pour y être refroidi à environ $130^\circ C$ de manière à séparer par condensation la plus grande partie du soufre qu'il contenait, puis retournait au réchauffeur pour être réchauffé à environ $420^\circ C$ en vue de sa réutilisation
30 pour la régénération. La circulation du gaz de régénération à travers le réacteur d'oxydation soumis à la régénération se poursuivait pendant 3 heures. A l'issue de cette période, le réacteur d'oxydation régénéré était refroidi à la température θ , en faisant passer dans ledit réacteur un
35 courant de gaz de refroidissement, ayant mêmes composition et débit que le gaz de régénération et une température égale à θ , pendant une durée égale à 3 heures.

A l'issue de ce refroidissement, le réacteur d'oxydation était à nouveau placé en phase de réaction pour un nouveau cycle d'opérations, chaque cycle comportant une phase de réaction et une phase de
5 régénération/refroidissement.

Dans une première série d'essais, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,76 et préchauffé à 105°C, était amené au réacteur d'oxydation avec un débit de 75 litres normaux par heure, ce qui
10 correspondait à un temps de contact TPN (température et pression normale) avec le catalyseur égal à 4 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à 105°C pendant toute la durée de l'oxydation (phase de réaction).

15 La conversion de $l'H_2S$, égale à 100% après le premier cycle d'opérations, se maintenait encore à cette valeur après le treizième cycle d'opérations. La sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle d'opérations, était encore de 94,2% après le neuvième cycle et de 93%
20 après le treizième cycle.

Dans une deuxième série d'essais, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,5 et préchauffé à 150°C, était amené au réacteur d'oxydation avec un débit de 100 litres normaux par heure, ce qui
25 correspondait à un temps de contact TPN avec le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à 150°C pendant toute la durée de la phase de réaction.

Après deux cycles d'opérations, la conversion de
30 $l'H_2S$ et la sélectivité en soufre étaient chacune égales à 100%.

Dans une troisième série d'essais, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,5 et préchauffé à 150°C, était amené au réacteur d'oxydation avec
35 un débit de 300 litres normaux par heure, ce qui correspondait à un temps de contact TPN avec le catalyseur égal à 1 seconde, la température à l'intérieur du réacteur

étant maintenue à 150°C pendant toute la durée de la phase de réaction.

Après trois cycles d'opérations, la conversion de l'H₂S restait égale à 100% et la sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle, avait une valeur de 95%.

La conversion de l'H₂S est définie par le rapport $\frac{(H_2S)_e - (H_2S)_s}{(H_2S)_e}$ et la sélectivité en soufre est donnée par le

$$\text{rapport} = 1 - \frac{(SO_2)_s}{(H_2S)_e - (H_2S)_s}, \text{ avec dans ces rapports, que}$$

l'on exprime en %, (H₂S)_e désignant la quantité molaire d'H₂S dans le gaz à traiter, (H₂S)_s représentant la somme des quantités molaires d'H₂S dans le gaz traité et dans le gaz issu de la régénération et (SO₂)_s désignant la somme des quantités molaires de SO₂ dans le gaz traité et dans le gaz issu de la régénération.

20 EXEMPLE 2 :

En opérant dans des conditions analogues à celles définies dans l'exemple 1, on traitait le même gaz renfermant de l'H₂S en utilisant, à titre de catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de l'H₂S en soufre, un charbon actif au tungstène renfermant 3,7% de tungstène en poids. Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids d'un charbon actif, se présentant sous la forme d'extrudés d'environ 1,6 mm de diamètre et possédant une aire spécifique BET égale à 1000 m²/g, au moyen d'une phase aqueuse formée à partir de 100 parties en poids d'eau, 0,42 partie en poids de NaOH et 2,27 parties en poids de H₂WO₄, puis en évaporant l'eau du mélange résultant, séchant le produit obtenu à l'étuve et calcinant le produit étuvé comme indiqué dans l'exemple 1.

Dans la série d'essais réalisée, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire O₂:H₂S égal à 0,5 et préchauffé à 150°C, était amené au réacteur d'oxydation avec un débit de 100 litres normaux par heure, ce qui correspondait à un temps de contact TPN avec le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur

étant maintenue à 150°C pendant toute la durée de la phase de réaction de chaque cycle d'opérations.

Après quatre cycles d'opérations, la conversion de l'H₂S était encore égale à 100% et la sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle, avait une valeur de 84%.

EXEMPLE 3 :

En opérant dans des conditions analogues à celles définies dans l'exemple 1, on traitait le gaz renfermant de l'H₂S défini dans cet exemple 1 en utilisant, à titre de catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de l'H₂S en soufre, un charbon actif au nickel renfermant 2,4% de nickel en poids.

Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids du charbon actif utilisé dans l'exemple 1 au moyen d'une solution aqueuse formée à partir de 70,7 parties en poids d'eau et de 2,5 parties en poids de NiCl₂, puis en achevant la préparation du catalyseur comme indiqué dans l'exemple 1.

Dans la série d'essais réalisée, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire O₂:H₂S égal à 1, était amené au réacteur d'oxydation avec une température de 100°C et un débit de 100 litres normaux par heure, ledit débit assurant un temps de contact TPN entre le mélange gazeux réactif et le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à 100°C pendant toute la durée de la phase de réaction de chaque cycle d'opérations.

Après six cycles d'opérations, la conversion de l'H₂S était encore égale à 100% et la sélectivité en soufre, égale à 100% après le premier cycle, avait une valeur de 90%.

EXEMPLE 4 :

En opérant dans des conditions analogues à celles définies dans l'exemple 1, on traitait le gaz renfermant de l'H₂S défini dans cet exemple 1 en utilisant, à titre de catalyseur promoteur de la réaction d'oxydation de l'H₂S en soufre, un charbon actif au molybdène renfermant 2,9% de

molybdène en poids. Ce catalyseur était obtenu en imprégnant 50 parties en poids du charbon actif utilisé dans l'exemple 1 au moyen d'une solution aqueuse formée à partir de 90 parties en poids d'eau, de 2,41 parties en poids d'acide phosphomolybdique $H_3PO_4(MoO_3)_4$ et de 0,16 partie en poids de NaOH, puis en achevant la préparation du catalyseur comme indiqué dans l'exemple 1.

Dans la série d'essais réalisée, le mélange gazeux réactif, présentant un rapport molaire $O_2:H_2S$ égal à 0,5, était amené au réacteur d'oxydation avec une température de 100°C et un débit de 100 litres normaux par heure, ledit débit assurant un temps de contact TPN entre le mélange gazeux réactif et le catalyseur égal à 3 secondes, la température à l'intérieur du réacteur étant maintenue à 100°C pendant toute la durée de la phase de réaction de chaque cycle d'opérations.

Après quatre cycles d'opérations, la conversion de l' H_2S était encore égale à 100% et la sélectivité en soufre avait une valeur de 87%.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé pour oxyder directement en soufre, par voie catalytique, l' H_2S contenu en faible concentration dans un gaz, ledit procédé étant du type dans lequel on fait passer le gaz renfermant de l' H_2S avec un gaz renfermant de l'oxygène libre, en quantité propre à fournir un rapport molaire $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$ allant de 0,5 à 3 et de préférence de 0,5 à 1,5, au contact d'un catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre, en réalisant ledit contact à des températures inférieures à 200°C et se caractérisant en ce que le catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre consiste en un support en charbon actif auquel est incorporée une phase catalytique choisie parmi les composés oxydes, sels ou sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition pris dans le groupe formé de V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique, exprimée en poids de métal de transition, représentant 0,1% à 15% du poids du catalyseur calciné.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de phase catalytique présente dans le catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre représente 0,2% à 7% et de préférence 0,5% à 5% du poids du catalyseur calciné.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le temps de contact du milieu réactionnel gazeux, formé du gaz à traiter renfermant de l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre, avec le catalyseur d'oxydation, exprimé dans les conditions normales de pression et de température, va de 0,5 seconde à 20 secondes et de préférence de 1 seconde à 5 secondes.
- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le passage du gaz à traiter renfermant l' H_2S et du gaz renfermant de l'oxygène libre au contact du catalyseur d'oxydation de l' H_2S en soufre

est réalisé à des températures comprises entre 60°C et 180°C et de préférence allant de 90°C à 120°C, le soufre formé par oxydation de l'H₂S se déposant sur le catalyseur.

5

- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation chargé de soufre est régénéré périodiquement par balayage dudit catalyseur à l'aide d'un gaz non oxydant et de préférence substantiellement sec en opérant à des températures comprises entre 200°C et 500°C et de préférence entre 300°C et 450°C pour vaporiser le soufre retenu sur le catalyseur, après quoi on refroidit le catalyseur régénéré jusqu'à la température requise pour une nouvelle mise en oeuvre de la réaction d'oxydation, ce refroidissement étant réalisé au moyen d'un gaz inerte ayant une température inférieure à 160°C.

- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz à traiter renferme, en volume, 0,01% à 5% du composé H₂S.

- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le gaz à traiter est un courant gazeux renfermant H₂S en concentration allant de 0,01% à 1% en volume.

- 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit courant gazeux renfermant H₂S est produit dans une unité de désulfuration de gaz renfermant H₂S et SO₂, qui met en oeuvre la réaction de formation de soufre entre H₂S et SO₂ au contact d'un catalyseur CLAUS opérant à des températures inférieures à 180°C auxquelles le soufre formé lors de ladite réaction se dépose sur le catalyseur, en traitant dans ladite unité un gaz renfermant H₂S et SO₂ dans un rapport molaire supérieur à 2:1 de telle sorte que le courant gazeux issu de cette unité ne renferme plus que H₂S comme composé soufré.

- 9 - Catalyseur pour l'oxydation directe de l' H_2S en soufre, avec une sélectivité élevée, à des températures inférieures à 200°C , ledit catalyseur se caractérisant en ce qu'il consiste en un support en charbon actif
- 5 auquel est incorporée une phase catalytique choisie parmi les composés oxydes, sels ou sulfures d'un ou plusieurs métaux de transition choisis parmi V, Mo, W, Ni et Co, la quantité de ladite phase catalytique, exprimée en poids de métal de transition, représentant
- 10 0,1% à 15% du poids du catalyseur calciné.
- 10- Catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que la quantité de phase catalytique présente dans ledit catalyseur représente 0,2% à 7% et de préférence 0,5% à
- 15 5% du poids du catalyseur calciné.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2702675
enregistrement
national
FA 483072
FR 9302996

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 506 160 (METALLGESELLSCHAFT) * le document en entier * ---	1-10
A	US-A-4 054 642 (RHONE-POULENC) * colonne 1, ligne 54 - ligne 68 * ---	1,9
A	FR-A-1 603 452 (METALLGESELLSCHAFT) * le document en entier * ---	1-10
A	DE-A-26 52 099 (BERGWERKSVERBAND) ---	
A	US-A-3 790 659 (METALLGESELLSCHAFT) ---	
A	DE-A-18 09 329 (PINTSCH BAMAG) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		B01D C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
3 Décembre 1993		Bogaerts, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)